



27750-2
PATENT
1155-0241P

THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Tomoya MATAYOSHI et al. Conf.: Unknown
Appl. No.: 10/046,738 Group: Unknown
Filed: January 17, 2002 Examiner: UNKNOWN
For: INJECTION MOLDING SOFT RESIN
COMPOSITION AND USES THEREOF

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

FEB 11 2002

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

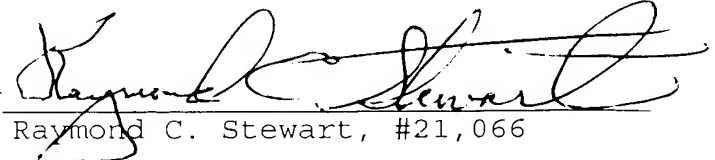
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2001-009141	January 17, 2001

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2443 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
Raymond C. Stewart, #21,066

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

RCS/JWH/sh
1155-0241P

Attachment



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 1月17日

出願番号

Application Number:

特願2001-009141

[ST.10/C]:

[JP2001-009141]

出願人

Applicant(s):

三井化学株式会社

RECEIVED
FEB 26 2002
TC-1700

2002年 1月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3116181

【書類名】 特許願

【整理番号】 C02231-010

【提出日】 平成13年 1月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区丹後通 2 - 1 三井化学株式会社内

【氏名】 又 吉 智 也

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内

【氏名】 八 坂 直 登

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内

【氏名】 中 村 哲 也

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明 細 書

【発明の名称】 射出成形用軟質樹脂組成物およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) エチレンと炭素原子数 3 ～ 1 0 の α - オレフィンとからなるエチレン・ α - オレフィン共重合体 9 9 ～ 5 重量部、および

(B) 結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) とオレフィン系共重合体ゴム (b) とを架橋剤の存在下に動的に熱処理することにより得られる熱可塑性エラストマー組成物 1 ～ 9 5 重量部

[成分 (A) と成分 (B) の合計量は 1 0 0 重量部である。] を含有してなり、

該エチレン・ α - オレフィン共重合体 (A) は、

i) ショア A 硬度 (JIS K 6253) が 4 0 ～ 9 5 であり、

ii) メルトフローレート (ASTM D 1238, 190℃、荷重 2.16kg) MFR_{2.16} が 1. 0 ～ 1 0 0 g / 1 0 分であり、

iii) 密度 (ASTM D 1505) が 8 5 5 ～ 9 0 0 k g / m³ であり、

該熱可塑性エラストマー組成物 (B) は、

i) ゲル含量が 3 0 ～ 1 0 0 % であり、

ii) ショア A 硬度 (JIS K 6253) が 4 0 ～ 9 5 である

ことを特徴とする射出成形用軟質樹脂組成物。

【請求項 2】

前記射出成形用軟質樹脂組成物のショア A 硬度 (JIS K 6253) が 4 0 ～ 9 5 であり、メルトフローレート (ASTM D 1238, 190℃、荷重 2.16kg) MFR_{2.16} が 1. 0 ～ 1 0 0 g / 1 0 分であることを特徴とする請求項 1 に記載の射出成形用軟質樹脂組成物。

【請求項 3】

前記エチレン・ α - オレフィン共重合体 (A) は、

iv) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により求めた分子量分布 (Mw / Mn) が 1. 5 ～ 3 であり、

v) メルトフローレート (ASTM D 1238, 190℃、荷重 10kg) MFR₁₀ (g / 1 0

分)と前記MFR_{2.16}(g/10分)との比(MFR₁₀/MFR_{2.16})が5～20である

ことを特徴とする請求項1または2に記載の射出成形用軟質樹脂組成物。

【請求項4】

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)が、2種以上のエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)の混合物であることを特徴とする請求項1に記載の射出成形用軟質樹脂組成物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の射出成形用軟質樹脂組成物からなることを特徴とする射出成形品。

【請求項6】

表面に塗装が施されていることを特徴とする請求項5に記載の射出成形品。

【請求項7】

請求項5に記載の射出成形品の表面に、 α 、 β -モノエチレン性不飽和基を有するモノマーでグラフト重合されたスチレン系エラストマー樹脂からなるプライマーを塗布した後に前記塗装を施すことにより、塗料による彩色仕上げがなされていることを特徴とする請求項6に記載の射出成形品。

【請求項8】

請求項5に記載の射出成形品の表面に、請求項7に記載のプライマーと光重合開始剤との混合品を塗布し、その塗布面にUV処理を施した後に塗装を施すことにより、塗料による彩色仕上げがなされていることを特徴とする請求項6に記載の射出成形品。

【請求項9】

請求項5～8のいずれかに記載の射出成形品からなることを特徴とする玩具。

【請求項10】

請求項5～8のいずれかに記載の射出成形品からなることを特徴とする日用雑貨。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、射出成形用軟質樹脂組成物およびその用途に関し、さらに詳しくは、エチレン・ α -オレフィン共重合体を含有するポリオレフィン組成物であって、柔軟性、低光沢性および風合いに優れ、軟質玩具、日用雑貨などの用途においても好適に用いられる射出成形品を生産性よく調製することができる射出成形用軟質樹脂組成物およびその射出成形品、さらにはその塗装品に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

ポリオレフィン、たとえばショアA硬度が40～95の範囲にある比較的柔軟なエチレン・ α -オレフィン共重合体、特にショアA硬度が40～70のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、低結晶性ないし非晶性であることから、この共重合体単体のまま射出成形した場合、主に次に取り上げる成形上の不具合が発生し易い。

【0003】

すなわち、射出により溶融樹脂を所望の金型に充填した後、金型から成形品を取り出すのに十分な固化状態に達するまでの時間（以下、冷却時間と称する）が長くなるという成形上の不具合、およびヒケ、バリ等の成形欠陥を生ずるという成形上の不具合が発生しやすい。冷却時間が長くなるということは、成形サイクルが長くなることを意味し、射出成形品の生産性の低下をもたらす。また、ヒケ、バリ等の成形欠陥が生ずるということは、射出成形品の不良発生率を高めることを意味し、このような欠陥は、成形品には発生してはならないものである。特に結晶性の低い柔軟なエチレン・ α -オレフィン共重合体ほど、固化速度が遅くなるため、上記のような成形上の不具合が発生し易い。

【0004】

この固化速度のみを速めることを目的とする場合には、低結晶性ないし非晶性のエチレン・ α -オレフィン共重合体に、無機フィラー等の充填材、結晶性の高いポリプロピレンやポリエチレンなど、比較的固化速度の速い樹脂をブレンドすればよい。しかしながら、このような方法によれば、エチレン・ α -オレフィン共重合体の固化速度は速くなるものの、エチレン・ α -オレフィン共重合体が本

来的に有する柔軟性が損なわれるという欠点がある。

【0005】

ところで、 α -オレフィン共重合体およびポリプロピレン樹脂からなる架橋されたオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物は、単体で柔軟性、耐熱性、低光沢性に優れ、かつ上記のエチレン・ α -オレフィン共重合体単体の場合と比べ、固化速度が速いため、射出成形が可能な軟質ポリオレフィン系樹脂として広く使用されているが、引張強度が低いため、筒状の成型体にしたとき、容易に、この成型体が破壊されてしまうという問題があった。

【0006】

また、エチレン・ α -オレフィン共重合体に対して良好な接着性を示す塗料、プライマーは存在せず、エチレン・ α -オレフィン共重合体からなる成形品は、塗装が不可欠な用途には適していなかった。

したがって、低結晶性ないし非晶性のエチレン・ α -オレフィン共重合体が本来的に有する柔軟性を損なうことなく、低光沢性、引張強度等の機械的物性および外観に優れる射出成形品を生産性よく調製することができる射出成形用軟質樹脂組成物、およびその射出成形品さらには塗膜密着性に優れる射出成形品の出現が望まれている。

【0007】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、低結晶性ないし非晶性のエチレン・ α -オレフィン共重合体が本来的に有する柔軟性を損なうことなく、低光沢性、引張強度等の機械的物性および外観に優れる射出成形品を生産性よく調製することができる射出成形用軟質樹脂組成物、およびその射出成形品たとえば軟質玩具、日用雑貨に利用できる射出成形品を提供することを目的としている。

【0008】

本発明は、さらに、塗料による彩色仕上げされた、塗膜密着性に優れる上記射出成形品を提供することをも目的としている。

【0009】

【発明の概要】

本発明に係る射出成形用軟質樹脂組成物は、

- (A) エチレンと炭素原子数 3 ～ 1 0 の α - オレフィンとからなるエチレン・ α - オレフィン共重合体 9 9 ～ 5 重量部、および
- (B) 結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) とオレフィン系共重合体ゴム (b) とを架橋剤の存在下に動的に熱処理することにより得られる熱可塑性エラストマー組成物 1 ～ 9 5 重量部

[成分 (A) と成分 (B) の合計量は 1 0 0 重量部である。] を含有してなり、

該エチレン・ α - オレフィン共重合体 (A) は、

- i) ショア A 硬度 (JIS K 6253) が 4 0 ～ 9 5 であり、
- ii) メルトフローレート (ASTM D 1238, 190℃、荷重 2.16kg) MFR_{2.16} が 1. 0 ～ 1 0 0 g / 1 0 分であり、
- iii) 密度 (ASTM D 1505) が 8 5 5 ～ 9 0 0 k g / m³ であり、

該熱可塑性エラストマー組成物 (B) は、

- i) ゲル含量が 3 0 ～ 1 0 0 % であり、
 - ii) ショア A 硬度 (JIS K 6253) が 4 0 ～ 9 5 である
- ことを特徴としている。

【 0 0 1 0 】

本発明に係る射出成形用軟質樹脂組成物としては、前記射出成形用軟質樹脂組成物のショア A 硬度 (JIS K 6253) が 4 0 ～ 9 5 であり、メルトフローレート (ASTM D 1238, 190℃、荷重 2.16kg) MFR_{2.16} が 1. 0 ～ 1 0 0 g / 1 0 分であることが望ましい。

前記エチレン・ α - オレフィン共重合体 (A) は、

- iv) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により求めた分子量分布 (Mw / Mn) が 1. 5 ～ 3 であり、
- v) メルトフローレート (ASTM D 1238, 190℃、荷重 10kg) MFR₁₀ (g / 1 0 分) と前記 MFR_{2.16} (g / 1 0 分) との比 (MFR₁₀ / MFR_{2.16}) が 5 ～ 2 0 である

ことが望ましい。

【 0 0 1 1 】

前記エチレン・ α -オレフィン共重合体（A）は、2種以上のエチレン・ α -オレフィン共重合体（A）の混合物であってもよい。

本発明に係る射出成形品は、前記のような、本発明に係る射出成形用軟質樹脂組成物からなることを特徴としている。

本発明に係る射出成形品は、その表面に塗装が施されていてもよい。

【 0 0 1 2 】

本発明に係る射出成形品の塗装品としては、前記射出成形品の表面に、 α 、 β -モノエチレン性不飽和基を有するモノマーでグラフト重合されたスチレン系エラストマー樹脂からなるプライマーを塗布した後に前記塗装を施すことにより、塗料による彩色仕上げがなされている射出成形品が好ましい。

特に、前記射出成形品の表面に、前記プライマーと光重合開始剤との混合品を塗布し、その塗布面にUV処理を施した後に塗装を施すことにより、塗料による彩色仕上げがなされている射出成形品が好ましい。

【 0 0 1 3 】

本発明に係る玩具および日用雑貨は、前記のような、本発明に係る射出成形品からなることを特徴としている。

【 0 0 1 4 】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る射出成形用軟質樹脂組成物およびその用途について具体的に説明する。

本発明に係る射出成形用軟質樹脂組成物は、エチレン・ α -オレフィン共重合体（A）と熱可塑性エラストマー組成物（B）とを含有している。

【 0 0 1 5 】

エチレン・ α -オレフィン共重合体（A）

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体（A）は、エチレンと炭素原子数3～10の α -オレフィンとからなる非結晶性ないし低結晶性のランダム共重合体であり、密度（ASTM D 1505）が885～900 kg/m³であって、メルトフローレート（ASTM D 1238, 190℃、荷重2.16kg）MFR_{2.16}が1.0

～100g/10分、好ましくは1.0～50g/10分、さらに好ましくは3.0～30g/10分であることが望ましい。この共重合体(A)は、ショアA硬度(JIS K 6253)が40～95、好ましくは45～90、さらに好ましくは50～90の軟質エチレン・ α -オレフィン共重合体である。

【0016】

エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)は、温度190℃、荷重10kgで測定されたメルトフローレート(ASTM D 1238) MFR_{10} と上記 $MFR_{2.16}$ との比($MFR_{10}/MFR_{2.16}$)が5～10であることが望ましい。

また、エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めた分子量分布(M_w/M_n)が1.5～3の範囲内にあることが好ましい。分子量分布(M_w/M_n)が上記範囲内にあるエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)を用いると、射出成形時の離形性に優れ、成型品のベタツキが少ない組成物が得られる。

【0017】

上記の分子量分布(M_w/M_n)は、ミリポア社製GPC-150Cを用い、以下のようにして測定した。

分離カラムは、TSK GNH HTであり、カラムサイズは直径72mm、長さ600mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相には α -ジクロロベンゼン[和光純薬工業(株)製]および酸化防止剤としてBHT[武田薬品工業(株)製]0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。分子量が既知のエチレン・プロピレン共重合体ゴム(EPR)を標準試料として、 M_w および M_n を算出した。

【0018】

エチレンと共重合させる α -オレフィンは、炭素原子数3～10の α -オレフィンであり、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。これらのうちでも、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。これらの α -オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わ

せて用いられる。

【 0 0 1 9 】

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、エチレンから導かれる単位を 80~95 モル%の量で、炭素原子数 3~10 の α -オレフィンから導かれる単位を 5~20 モル%の量で含有していることが望ましい。

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) の組成は、通常 10 mm ϕ の試料管中で約 200 mg のエチレン・ α -オレフィン共重合体を 1 ml のヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の ^{13}C -NMR スペクトルを、測定温度 120℃、測定周波数 25.05 MHz、スペクトル幅 1500 Hz、パルス繰返し時間 4.2 sec.、パルス幅 6 μ sec. の条件下で測定して決定される。

【 0 0 2 0 】

また、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、これらの単位の他に、本発明の目的を損なわない範囲で、他の重合性モノマーから導かれる単位を含有していてもよい。

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) としては、具体的には、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1-ブテンランダム共重合体、エチレン・プロピレン・1-ブテンランダム共重合体、エチレン・1-ヘキセンランダム共重合体、エチレン・1-オクテンランダム共重合体などが挙げられる。これらの内でも、エチレン・プロピレンランダム共重合体、エチレン・1-ブテンランダム共重合体、エチレン・1-ヘキセンランダム共重合体、エチレン・1-オクテンランダム共重合体などが特に好ましく用いられる。これらの共重合体は、2 種以上併用してもよい。

【 0 0 2 1 】

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、メルトフローレート (ASTM D 1238, 190℃、10kg 荷重) MFR_{10} とメルトフローレート (ASTM D 1238, 190℃、2.16kg 荷重) $\text{MFR}_{2.16}$ との比 $[\text{MFR}_{10}/\text{MFR}_{2.16}]$ は、5~20 の範囲内にあることが好ましい。

また、好ましいエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) としては、たとえばエチレンと炭素原子数 3~10 の α -オレフィンとからなる非結晶性ないし低結

晶性のランダム共重合体であり、密度 (ASTM D 1505) が好ましくは 860 kg/m^3 以上 900 kg/m^3 未満であって、メルトフローレート (ASTM D 1238, 190℃、荷重 2.16kg) $\text{MFR}_{2.16}$ が $1.0 \sim 100 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $3 \sim 30 \text{ g/10分}$ である軟質エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A1) が挙げられる。

【0022】

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、X線回折法により測定される結晶化度が通常 40% 以下、好ましくは 10~30% である。

上記のようなエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) ((A1) を含む) は、バナジウム系触媒またはメタロセン系触媒 (たとえば WO 97/10295 に記載されているメタロセン系触媒) などを用いる従来公知の方法により製造することができる。

【0023】

エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) は、エチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) および熱可塑性エラストマー組成物 (B) の合計量 100 重量部に対して、99~5 重量部、好ましくは 99~50 重量部、さらに好ましくは 99~70 重量部、特に好ましくは 99~80 重量部の割合で用いられる。

熱可塑性エラストマー組成物 (B)

本発明で用いられる熱可塑性エラストマー組成物 (B) は、ゴム成分のゲル含量が 30~100% であり、ゴム成分が、部分的にあるいは完全に架橋された熱可塑性エラストマー組成物 (以下、部分架橋あるいは完全架橋熱可塑性エラストマー組成物と称する場合がある。) であって、結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) と、オレフィン系共重合体ゴム (b) とからなる。

【0024】

ここに、部分的にあるいは完全に架橋された熱可塑性エラストマー組成物とは、熱分解型の結晶性ポリオレフィンと熱架橋型のオレフィン系共重合体ゴムをペルオキシドと熱反応させた際に生じる分解反応と架橋反応の競争反応において、架橋反応が多い結果、組成物中の重合体の分子量が増大する成分と、分解反応が多い結果、組成物中の重合体の分子量が減少する成分とが共存する熱可塑性エラ

ストマー組成物をいう。

【 0 0 2 5 】

このような熱可塑性エラストマー組成物 (B) は、ショア A 硬度 (JIS K 6253) が 4 0 ~ 9 5、好ましくは 4 5 ~ 9 0、さらに好ましくは 5 0 ~ 9 0 である。

[結晶性ポリオレフィン樹脂 (a)]

本発明で用いられる結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) とは、炭素原子数が 3 ~ 1 0 の α -オレフィンの含有量が 5 0 ~ 1 0 0 モル%である単独重合体あるいは共重合体であって、ペルオキシドと混合し、加熱下で混練することによって、熱分解して分子量を減じ、樹脂の流動性が増加するオレフィン系のプラスチックをいう。このような結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) の具体的な例としては、以下のような単独重合体または共重合体が挙げられる。

- (1) プロピレン単独重合体
- (2) プロピレンと 1 0 モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体
- (3) プロピレンと 3 0 モル%以下の他の α -オレフィンとのブロック共重合体
- (4) 1-ブテン単独重合体
- (5) 1-ブテンと 1 0 モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体
- (6) 4-メチル-1-ペンテン単独重合体
- (7) 4-メチル-1-ペンテンと 2 0 モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

上記の α -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

上記の結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) の中でも、プロピレン単独重合体と、プロピレン含量が 5 0 モル%以上のプロピレン・ α -オレフィン共重合体が好ましく、中でも、アイソタクチックポリプロピレン、プロピレン・ α -オレフィン共重合体、たとえばプロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・1-ヘキセン共重合体、プロピレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体などが特に好ましい。

【 0 0 2 7 】

結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) のメルトフローレート (ASTM D1238-65T, 230℃、2.16kg 荷重) は、5~80g/10分、特に5~20g/10分の範囲にあることが好ましい。

本発明においては、結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) は、組成物の流動性の向上、および耐熱性を向上させる役割をもつ。

【0028】

上記結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) は、結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) とオレフィン系共重合体ゴム (b) との合計量100重量部に対して、5~40重量部、好ましくは10~30重量部の割合で用いられる。結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) を上記割合で用いると、柔軟性に優れた射出成形品を提供し得る、流動性が良好な軟質樹脂組成物が得られる。

【0029】

[オレフィン系共重合体ゴム (b)]

本発明で用いられるオレフィン系共重合体ゴム (b) は、エチレンと炭素原子数が3~20の α -オレフィンとからなる無定形ランダムな弾性共重合体、またはエチレンと炭素原子数が3~20の α -オレフィンと非共役ジエンとからなる無定形ランダムな弾性共重合体であって、ペルオキシドと混合し、加熱下で混練することによって、架橋して流動性が低下するか、あるいは流動しなくなるオレフィン系共重合体ゴムをいう。このようなオレフィン系共重合体ゴム (b) として、具体的には、以下のようなゴムが挙げられる。

(1) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム

[エチレン/ α -オレフィン (モル比) = 約80~95/5~20]

(2) エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム

[エチレン/ α -オレフィン (モル比) = 約50~90/50~10、ヨウ素価 = 25以下]

また、上記非共役ジエンとしては、具体的には、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられる。これらのうちでは、エチレン・プロピレン共重合体ゴム、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム、エチレン・1-ブテン共

重合体ゴム、エチレン・1-ブテン・非共役ジエン共重合体ゴムが好ましく、特にエチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体ゴム、中でもエチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体ゴムが、適度な架橋構造を有する軟質樹脂組成物からなる射出成形体を得られる点で特に好ましい。

【0030】

このオレフィン系共重合体ゴム (b) のムーニー粘度 $[ML_{1+4} (100^\circ C)]$ は、10～250、特に30～150の範囲内にあることが好ましい。

また、このオレフィン系共重合体ゴム (b) の非共役ジエン含有量の指標となるヨウ素価は、25以下であることが好ましい。オレフィン系共重合体ゴム (b) のヨウ素価がこのような範囲にあると、部分的にバランスよく架橋された、あるいは完全に架橋された熱可塑性エラストマー組成物 (B) が得られる。

【0031】

上記のようなオレフィン系共重合体ゴム (b) は、結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) とオレフィン系共重合体ゴム (b) との合計量100重量部に対して、60～95重量部、好ましくは70～90重量部の割合で用いられる。

本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) と、オレフィン系共重合体ゴム (b) と、このオレフィン系共重合体ゴム (b) 以外のゴムとを組合わせて用いることもできる。このようなオレフィン系共重合体ゴム (b) 以外のゴムとしては、たとえばスチレン・ブタジエンゴム (SBR)、ニトリルゴム (NBR)、天然ゴム (NR) 等のジエン系ゴム、シリコンゴムなどが挙げられる。

【0032】

[その他の成分]

本発明で用いられる熱可塑性エラストマー組成物 (B) は、上述した結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) とオレフィン系共重合体ゴム (b) の他に、ペルオキシド非架橋型ゴム状物質 (c) を含んでいてもよい。

このペルオキシド非架橋型ゴム状物質 (c) は、ペルオキシドと混合し、加熱下で混練しても架橋せず、流動性が低下しない炭化水素系のゴム状物質であり、具体的には、ポリイソブチレン、ブチルゴム、プロピレン含量が70モル%以上

のプロピレン・エチレン共重合体ゴム、プロピレン・1-ブテン共重合体ゴムなどが挙げられる。これらの内では、ポリイソブチレン、ブチルゴムが性能および取扱い上好ましい。特にムーニー粘度 $[ML_{1+4} (100^{\circ}C)]$ が60以下であるポリイソブチレン、ブチルゴムが、組成物の流動性を改善する点で好ましい。

【0033】

なお、本発明において「架橋する」とは、重合体をペルオキシドと熱反応させた際に生じる分解反応と架橋反応の競争反応において、架橋反応が多い結果、組成物中の重合体の平均分子量が増大する現象をいい、また、「分解する」とは、分解反応が多い結果、重合体の平均分子量が減少する反応現象をいう。

上記のペルオキシド非架橋型ゴム状物質(c)は、必要に応じて、結晶性ポリオレフィン樹脂(a)およびオレフィン系共重合体ゴム(b)の合計量100重量部に対して、5～100重量部、好ましくは5～30重量部の割合で用いられる。

【0034】

また、本発明で用いられる熱可塑性エラストマー組成物は、結晶性ポリオレフィン樹脂(a)、オレフィン系共重合体ゴム(b)およびペルオキシド非架橋型ゴム状物質(c)の他に、鉱物油系軟化剤(d)を含んでいてもよい。

このような鉱物油系軟化剤(d)としては、通常ゴムをロール加工する際ゴムの分子間力を弱め、加工を容易にするとともにカーブンブラック、ホワイトカーボン等の分散を助け、あるいは加硫ゴムの硬度を低下せしめて柔軟性を増す目的で使用されている高沸点の石油留分が挙げられる。この石油留分は、パラフィン系、ナフテン系、あるいは芳香族系等に区分されている。

【0035】

この鉱物油系軟化剤(d)は、結晶性ポリオレフィン樹脂(a)およびオレフィン系共重合体ゴム(b)の合計量100重量部に対して、5～100重量部、好ましくは5～80重量部、さらに好ましくは20～40重量部の割合で用いられる。上記のような割合で鉱物油系軟化剤(d)を用いると、耐熱性、引張特性等の物性を低下させることなく、外観に優れる射出成形品を調製することができる、射出成形性に優れた軟質樹脂組成物が得られる。

【 0 0 3 6 】

本発明においては、上記鉱物油系軟化剤（d）の他に、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて、他の軟化剤を用いることができる。本発明において必要に応じて用いられる鉱物油系軟化剤（d）以外の軟化剤としては、通常ゴムに使用される軟化剤が適当であり、具体的には、

プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、石油アスファルト、ワセリン等の合成石油系物質；

コールタール、コールタールピッチ等のコールタール類；

ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、椰子油等の脂肪油；

トール油、蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；

リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、12- 水酸化ステアリン酸、モンタン酸、オレイン酸、エルカ酸等の脂肪酸またはその金属塩；

石油樹脂、クマロンインデン樹脂、アタクチックポリプロピレン等の合成高分子；

ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等のエステル系可塑剤；

その他マイクロクリスタリンワックス、液状ポリブタジエンまたはその変性物あるいは水添物、液状チオコールなどが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

さらに、本発明で用いられる熱可塑性エラストマー組成物（B）中に、必要に応じて、従来公知の耐熱安定剤、耐候安定剤、老化防止剤、帯電防止剤、充填材、着色剤、滑剤など添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

〔熱可塑性エラストマー組成物（B）の調製方法〕

本発明で用いられる熱可塑性エラストマー組成物（B）は、上述した結晶性ポリオレフィン樹脂（a）と、オレフィン系共重合体ゴム（b）と、必要に応じてペルオキシド非架橋型ゴム状物質（c）、鉱物油系軟化剤（d）等とを含有するブレンド物を、架橋剤たとえば有機過酸化物の存在下で、動的に熱処理することに

より得ることができる。

【0038】

上記有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシドなどが挙げられる。

【0039】

これらの内では、臭気性、スコーチ安定性の点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレートが好ましく、中でも、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンが最も好ましい。

【0040】

本発明においては、有機過酸化物は、ペルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴム(a)とペルオキシド分解型オレフィン系プラスチック(b)との合計量100重量%に対して、0.05~3重量%、好ましくは0.1~2重量%の割合で用いられる。

本発明においては、上記有機過酸化物による部分架橋処理に際し、硫黄、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N,N'-m-フェニレンジマレイミドのようなペルオキシ架橋用助剤、あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレ

ート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

【 0 0 4 1 】

上記のような化合物を用いることにより、均一かつ緩和な架橋反応が期待できる。特に、本発明においては、ジビニルベンゼンが最も好ましい。ジビニルベンゼンは、取扱い易く、上記の被架橋処理物の主成分であるオレフィン系共重合体ゴム（b）、結晶性ポリオレフィン樹脂（a）との相溶性が良好であり、かつ、有機過酸化物を可溶化する作用を有し、有機過酸化物の分散剤として働くため、熱処理による架橋効果が均質で、流動性と物性とのバランスのとれた部分架橋または完全架橋熱可塑性エラストマー組成物（B）が得られる。

【 0 0 4 2 】

本発明においては、上記のような架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーは、上記の被架橋処理物全体に対して、0.1～3重量%、特に0.3～2重量%の割合で用いるのが好ましい。架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーの配合割合が上記範囲にあると、得られる部分架橋または完全架橋熱可塑性エラストマー組成物（B）は、架橋助剤および多官能性ビニルモノマーがエラストマー中に未反応のモノマーとして残存することがないため、加工成形の際に熱履歴による物性の変化が生じることがなく、しかも、流動性に優れている。

【 0 0 4 3 】

上記の「動的に熱処理する」とは、上記のような各成分を融解状態で混練することをいう。

動的な熱処理は、解放型のミキシングロール、非解放型のバンバリーミキサー、ニーダー、一軸または二軸押出機、連続ミキサーなどの混練装置を用いて行なわれるが、非開放型の混練装置中に行なうことが好ましい。また、動的な熱処理は、窒素、炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。

【 0 0 4 4 】

また、混練は、使用する有機ペルオキシドの半減期が1分未満となる温度で行

なうのが望ましい。混練温度は、通常 $150 \sim 280^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $170 \sim 240^{\circ}\text{C}$ であり、混練時間は、 $1 \sim 20$ 分間、好ましくは $1 \sim 5$ 分間である。また、混練の際に加えられる剪断力は、通常、剪断速度で $10 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ 、好ましくは $10^2 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ の範囲内で決定される。

【 0 0 4 5 】

本発明において前記各成分を混合および混練する際の好ましい方法としては、オレフィン系共重合体ゴム (b) と、結晶性ポリオレフィン樹脂 (a) と、必要に応じてペルオキシド非架橋型ゴム状物質 (c)、鉱物油系軟化剤 (d) 等とを予め混合し、均一に混練してペレット化した後、得られたペレットと、ジビニルベンゼンに溶解させた有機ペルオキシドと、必要であれば、更に架橋助剤、加硫促進剤等とをタンブラー型ブラベンダー、V型ブラベンダー、ヘンシェルミキサー等の公知の混練機で好ましくは 50°C 以下の温度で均一に混合し、次に前記所定の条件下で混練する方法を採用することが望ましい。

【 0 0 4 6 】

上記のようにしてオレフィン系共重合体ゴム (b) が部分的に、あるいは完全に架橋された熱可塑性エラストマー組成物 (B) が得られる。

なお、本発明において、熱可塑性エラストマー組成物が部分的に架橋されたとは、下記の方法で測定したゲル含量が 30 重量%以上、好ましくは $30 \sim 97$ 重量%の範囲内にある場合をいう。また、熱可塑性エラストマー組成物が完全に架橋されたとは、このゲル含量が $98 \sim 100$ 重量%である場合をいう。

[ゲル含量の測定法]

熱可塑性エラストマー組成物の試料を約 100 mg 秤量し、これを $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ の細片に裁断し、次いで、得られた細片を密閉容器中にて 30 ml のシクロヘキサンに、 23°C で 48 時間浸漬する。

【 0 0 4 7 】

次に、この試料を濾紙上に取り出し、室温で 72 時間以上、恒量になるまで乾燥する。

この乾燥残渣の重量から、オレフィン系共重合体ゴム成分以外のシクロヘキサン不溶性成分 (結晶性ポリオレフィン樹脂、繊維状フィラー、充填剤、顔料等)

の重量を減じた値を、「補正された最終重量（Y）」とする。

【0048】

一方、試料中のオレフィン系共重合体ゴム成分量を、「補正された初期重量（X）」とする。

ここに、ゲル含量（シクロヘキサン不溶解分）は、次の式で求められる。

ゲル含量〔重量％〕

$$= \left[\frac{\text{補正された最終重量（Y）}}{\text{補正された初期重量（X）}} \right] \times 100$$

熱可塑性エラストマー組成物（B）は、エチレン・ α -オレフィン共重合体（A）および熱可塑性エラストマー組成物（B）の合計量100重量部に対して、1～95重量部、好ましくは1～50重量部、さらに好ましくは1～30重量部、特に好ましくは1～20重量部の割合で用いられる。熱可塑性エラストマー組成物（B）を1～95重量部の割合で用いると、得られる軟質樹脂組成物は、固化速度が速くなり、射出成形が可能となり、低結晶性ないし非晶性のエチレン・ α -オレフィン共重合体が本来的に有する柔軟性を損なうことなく、低光沢性、引張強度等の機械的物性および外観に優れる射出成形品を生産性よく調製することができる。特に熱可塑性エラストマー組成物（B）を1～50重量部の割合で用いると、引張破断点強度が、エチレン・ α -オレフィン共重合体（A）、熱可塑性エラストマー組成物（B）単体よりも、増加する。

【0049】

その他の成分

本発明に係る射出成形用軟質樹脂組成物には、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体（A）および熱可塑性エラストマー組成物（B）のほかに、必要に応じて、公知の顔料、耐熱安定剤、耐候安定剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、離型剤、静電防止剤、充填材、核剤、着色剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0050】

上記充填剤の例としては、カーボンブラック、アスベスト、タルク、シリカ、シリカアルミナなどが挙げられる。

射出成形用軟質樹脂組成物の調製

本発明に係る射出成形用軟質樹脂組成物は、上記のエチレン・ α -オレフィン共重合体(A)と、熱可塑性エラストマー組成物(B)と、必要に応じて配合される上記添加剤とを、種々の従来公知の方法で熔融混合することにより調製される。

【0051】

すなわち、本発明に係る射出成形用軟質樹脂組成物は、上記各成分を同時に、または逐次的に、たとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーミキサー、リボンブレンダー等に装入して混合した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練装置で熔融混練することによって得られる。

【0052】

押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練性能に優れた混練装置を使用すると、各成分がより均一に分散された軟質樹脂組成物が得られる。

また、これらの任意の段階で必要に応じて前記添加剤、たとえば酸化防止剤などを添加することもできる。

上記のようにして得られる、射出成形用軟質樹脂組成物全体のショアA硬度(JIS K 6253)は、40~95、好ましくは45~90であり、メルトフローレート(ASTM D 1238, 190℃、荷重2.16kg) MFR_{2.16}が1.0~100g/10分、好ましくは1.0~50g/10分、さらに好ましくは3.0~30g/10分であることが望ましい。

【0053】

射出成形品

本発明に係る射出成形品は、上記のようにして得られた、本発明に係る射出成形用軟質樹脂組成物から、所望の形状に射出成形することにより得られる。

本発明に係る射出成形品は、表面に塗装が施されていてもよい。この塗装を行なう際に、まず射出成形品の表面に、 α 、 β -モノエチレン性不飽和基でグラフト重合されたスチレン系エラストマー樹脂からなるプライマーを塗布し、次いで、そのプライマー塗布面に、塗料を塗装機たとえばスプレー塗装機などを用いてに塗装するのが塗膜の密着性の観点から好ましい。このような塗装により、射出

成形品に塗料による彩色仕上げがなされる。

【 0 0 5 4 】

また、射出成形品表面に、上記プライマーと光重合開始剤との混合品を塗布し、その塗布面にUV処理を施した後に塗装を施して、塗料による彩色仕上げを行なってもよい。

上記の α 、 β -モノエチレン性不飽和基でグラフト重合されたスチレン系エラストマー樹脂からなるプライマーは、たとえば従来公知のスチレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体、スチレン-イソブチレン-スチレン共重合体、水添スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体、水添スチレン-イソブチレン-スチレン共重合体等のスチレン系エラストマー樹脂に、 α 、 β -モノエチレン性不飽和基を有するモノマーをグラフト重合させることにより得られる。

【 0 0 5 5 】

このようなモノマーとしては、具体的には、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸TM（エンドシス-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸；

塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエート等の不飽和カルボン酸の誘導体などが挙げられる。

【 0 0 5 6 】

上記グラフト重合は、従来公知のグラフト重合方法を用いて、行なうことができる。

たとえば、上記スチレン系エラストマー樹脂を溶融させて α 、 β -モノエチレン性不飽和基を有するモノマー（グラフトモノマー）を添加してグラフト重合を行なう方法、上記スチレン系エラストマー樹脂を溶媒に溶解させて、このグラフトモノマーを添加してグラフト重合を行なう方法がある。

【 0 0 5 7 】

これらの方法において、ラジカル開始剤の存在下にグラフト重合を行なうと、

上記不飽和カルボン酸等のグラフトモノマーを効率よくグラフト重合させることができる。この場合、ラジカル開始剤は、上記ランダム共重合体組成物 1 0 0 重量部に対して、通常は 0. 0 0 1 ~ 1 重量部の量で用いられる。このようなラジカル開始剤としては、有機ペルオキシド、アゾ化合物などが用いられる。

【 0 0 5 8 】

また、上記光重合開始剤としては、紫外線照射によりラジカルを発生する化合物であればよく、たとえばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾフェノン、3,3,4,4-テトラベンゾフェノンなどが挙げられる。光重合開始剤の使用量は、通常 0. 0 1 ~ 1 0 重量%程度である。

玩具および日用雑貨

本発明に係る玩具および日用雑貨は、上述した本発明に係る射出成形品であり、未塗装であってもよいし、また塗装されていてもよい。

【 0 0 5 9 】

【発明の効果】

本発明によれば、低結晶性ないし非晶性のエチレン・ α -オレフィン共重合体が本来的に有する柔軟性を損なうことなく、低光沢性、引張強度等の機械的物性および外観に優れる射出成形品を生産性よく調製することができる射出成形用軟質樹脂組成物、およびその射出成形品たとえば軟質玩具、日用雑貨に利用できる射出成形品を提供することができる。これらの射出成形品は、未塗装品であってもよいし、また塗装品であってもよい。本発明においては、塗料による彩色仕上げされた、塗膜密着性に優れる射出成形品（玩具、日用雑貨）を提供することができる。しかも、この射出成形品は、引張強度が高いので、たとえば射出成形品を玩具にした場合、子供がこの玩具をかみ切って飲み込むというような危険がないという利点がある。

【 0 0 6 0 】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例、比較例で用いたエチレン・ α -オレフィン共重合体および熱可

塑性エラストマー組成物は、次に通りである。

エチレン・ α -オレフィン共重合体

(1) エチレン・1-オクテン共重合体 (EOR1)

- ・ MFR_{2.16} (ASTM D 1238, 190℃、荷重2.16kg) : 11 g / 10分
- ・ 密度 (ASTM D 1505) : 870 kg / m³
- ・ ショアA硬度 (JIS K 6253) : 70
- ・ 伸び800%時における引張強度 (JIS K 7113) : 7 MPa

(2) エチレン・1-オクテン共重合体 (EOR2)

- ・ MFR_{2.16} (ASTM D 1238, 190℃、荷重2.16kg) : 7 g / 10分
- ・ 密度 (ASTM D 1505) : 865 kg / m³
- ・ ショアA硬度 (JIS K 6253) : 65
- ・ 伸び800%時における引張強度 (JIS K 7113) : 4 MPa

(3) エチレン・1-オクテン共重合体 (EOR3)

- ・ MFR_{2.16} (ASTM D 1238, 190℃、荷重2.16kg) : 5 g / 10分
- ・ 密度 (ASTM D 1505) : 862 kg / m³
- ・ ショアA硬度 (JIS K 6253) : 62
- ・ 伸び800%時における引張強度 (JIS K 7113) : 2 MPa

熱可塑性エラストマー組成物

○架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物 (TPO)

<製法>

プロピレンホモポリマーのペレット25重量部、油展されたエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴムのペレット135重量部（共重合体の量として75重量部、軟化剤の量として60重量部）、有機過酸化物〔2,5-ジメチル-2,5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン〕0.4重量部、およびジビニルベンゼン0.6重量部を加えてヘンシェルミキサー中で十分混合した後、得られた混合物を二軸押出機にフィードし、以下の条件で動的に熱処理することにより、架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物 (TPO) のペレットを得る。

【0061】

[動的な熱処理条件]

押出機：ウェルナー&フライデル社製 ZSK-53（商標）、

スクリー径 53 mm

温度設定：C1/C2/C3/C4/C5/D

= 140/160/180/220/200 (°C)

最高剪断速度：2800 (1/秒)

押出量：50 kg/時

<物性>

ゲル含量：95%

ショアA硬度 (JIS K 6253) : 60

引張破断点強度 (JIS K 7113) : 6 MPa

引張破断点伸び (JIS K 7113) : 500%

【0062】

【実施例 1、2 および比較例 1～4】

上記エチレン・1-オクテン共重合体 (EOR1) および上記熱可塑性エラストマー組成物 (TPO) を、第1表に示す割合で、スクリー径が40 mmの単軸押出機を用い、樹脂温度を約200°Cとして軟質樹脂組成物のペレットを作製した。

【0063】

次いで、この軟質樹脂組成物から、所定の厚さ2 mmの射出成形シートを作製した。

また、比較例1では、エチレン・1-オクテン共重合体 (EOR1) のみからなる軟質樹脂、比較例2では、上記エチレン・1-オクテン共重合体 (EOR2) のみからなる軟質樹脂、比較例3では、上記エチレン・1-オクテン共重合体 (EOR3) のみからなる軟質樹脂、比較例4では、熱可塑性エラストマー組成物 (TPO) のみから、それぞれ所定の厚さ2 mmの射出成形シートを作製した。

【0064】

得られたシートについて、硬度率100%時におけるショアA硬度 (JIS K 6253)、および伸び800%時における引張強度を測定し、また目視による低光沢

性を下記の基準で評価した。これらの結果を第1表に示す。

＜低光沢性の評価基準＞

◎：顕著に低光沢であるもの

○：低光沢であるもの

×：高光沢であるもの

さらに、これらの軟質樹脂組成物ないし軟質樹脂、熱可塑性エラストマー組成物を用い、樹脂温度を120℃、金型温度を10℃とした低温射出成形により冷却時間の短縮、成形欠陥（ヒケ、バリ）の有無を調べ、冷却時間と成形欠陥を評価した。これらの結果を第2表および図5～8に示す。

（1）冷却時間と（2）成形欠陥の評価方法を以下に説明する。

（1）冷却時間の評価方法

成形品の冷却時間は、金型内に溶融樹脂が射出された後、金型内から取り出しに十分な成形品の固化状態が得られるまで、金型を閉じたまま放置しておく時間である。

【0065】

成形品の固化が十分な状態とは、金型より成形品を取り出す際、成形品にかかる外力や自重により、デザイン上の許容寸法を逸脱するような永久変形が、成形品に発生しない程度に固化している状態をいう。ここで成形品にかかる外力とは、離型時の突き出しピンによる成形品の突き出し、および離型直後のハンドリング時に成形品にかかる力を意味する。

【0066】

そこで、射出成形直後の成形品の固化状態について、定量的な判断ができるように次の二つの評価方法を用いた。すなわち、（A）突き出しピンによる離型後、成形品に残る突き出しピン跡の窪み深さ（以降、単に「窪み深さ」と称する）、および（B）室温で固化が十分に進行した成形品の硬度に対する、離型直後の成形品硬度の比率（以降、単に「硬度率」と称する）である。

【0067】

（A）の窪み深さは、突き出しピンによる離型時の成形品の金型に対する粘着性、摩擦力と大きく関与しており、窪み深さが浅いほど離型がスムーズであり、

金型に対する粘着性、摩擦力が小さいことを意味する。

一方、(B)の硬度率は、冷却直後での成形品の固化の進行度を表わし、これが100%に近いほど固化が進行しており、離型直後のハンドリング時の外力や自重による永久変形が生じにくいことを意味する。

【0068】

冷却時間の適性な評価のためには、(A)および(B)の両方を同時に考慮するのが望ましい。なぜなら、(A)のみが優れ、(B)のみが劣るような場合、たとえば離型剤等の使用により、成形品の金型に対する粘着性は小さくなる。そのため、突き出しピンによる成形品の離型はスムーズとなり、窪み深さは小さくなる。しかし、取り出し直後の成形品は、固化が進行していないため、ハンドリング時の外力や自重により、成形品に永久変形を生じ得る。一方、(B)の硬度率は高いが、(A)の窪み深さが大きい場合、たとえば成形品の固化が速いため、離型後の永久変形は生じにくい。しかし、成形品の収縮率が極端に小さいようなときは、離型の際、成形品と金型との間で生ずる大きな摩擦力により、突き出しピンの作動時に成形品に永久変形を生じ得る。いずれにしても、このような永久変形は、成形品に生じてはならないものである。したがって、(A)および(B)の両方を成形品の取り出しの必要条件とし、冷却時間の短縮効果を評価するのが望ましいといえる。

【0069】

そこで、実施例1、2の軟質樹脂組成物、および比較例2、3の軟質樹脂に対し、(A)射出後の冷却時間に伴う窪み深さ、および(B)硬度率の変化を調べることにより、冷却時間の短縮効果を評価した。成形品のサイズ、および射出成形条件を含め、(A)および(B)の評価試験方法の詳細を以下に説明する。

(A) 窪み深さおよび(B) 硬度率の評価試験方法

図1に示すように、(A)窪み深さおよび(B)硬度率の評価試験に供する成形品の調製の際に用いた射出成形用金型1は、可動側金型1aと固定側金型1bとからなり、その可動側金型1aにキャビティー2aが設けられ、固定側金型1bは平滑な状態となっている。これらの金型1a、1bの内部は、冷却水の通水が可能であり、金型1の温度を一定に保持できる。図1は、可動側金型1aと固

定側金型 1 b が閉じた状態を示し、図 1 中の符号 3 は金型パーティング面を示し、符号 4 はランナー部を示し、符号 5 はゲート部を示す。

【 0 0 7 0 】

図 2 に示すように、この金型 1 から得られる成形品 2 b のサイズは、 $127 \times 12.8 \times 6.4$ mm の直方体形状である。所定の時間冷却した後、金型 1 a、1 b が開いたときには、キャビティー 2 側に成形品 2 b が残る。その後の離型の過程では、可動側金型 1 a に設けられているキャビティー 2 a に設置されている 3 ヲ所の円柱状（直径 6 mm）の突き出しピン（図示せず）が、所定の速度で長さ約 14 mm にわたり成形品 2 b を突き出すことにより、成形品 2 b が金型 1 b より離型される。その際、成形品 2 b に形成される突き出しピン跡の位置・形状は、図 2 に示す通りである。図 2 中の符号 6 は突き出しピン跡を示す。

【 0 0 7 1 】

窪み深さを測定する場合、サンプル間の窪み深さの差が明瞭となるように突き出しピンの突き出し速度を低速とした。離型後は成形品 2 b の固化状態の安定化のため、室温で約半日～1日放置した。その後、図 3 に示すようにゲート側に近い位置の突き出しピン跡 6 に対して窪み深さ D を測定した。

また、硬度率を測定する場合、窪み深さの影響が小さくなるように窪み深さの測定時より突き出しピンの突き出し速度は高速の条件を選定した。成形品 2 b が突き出しピンにより突き出された後、成形品 2 b に形成された窪み側の面を下にして、厚さ約 10 mm のベニア製合板 7 の上に置いた。突き出しピンによる成形品 2 b の突き出し後、10 秒経過後に図 4 に示す矢印の位置のショア A 硬度を、簡易ショア A 硬度計〔京都高分子計器社製、商品名 A S K E R〕を用い測定した。なお、固化が急速に進行する状態での測定であるため、硬度計の針を押し込んだ後約 1 秒経過後の瞬間値を読み取り、硬度 H 0 とした。室温で固化が十分進行した状態の硬度を H 1 とすると、硬度率は次式で与えられる。

【 0 0 7 2 】

$$\text{硬度率}(\%) = H1 / H0 \times 100$$

これらの評価に用いた射出成形機および主要な成形条件は次の通りである。

射出成形機：名機製作所社製、M-50 A I I D M、型締力 50 トン

シリンダー設定温度：H1/H3/H4/H5=120/120/120/100 (℃)

金型温度：10℃

射出圧力：一次／保圧=25／5 (%)

射出速度：一次／保圧=20／4 (%)

計量ストローク：30mm

一次／保圧切替位置：10mm

突き出しピン速度：窪み深さ測定の場合は20% (低速)

硬度率測定の場合は50% (標準)

冷却時間：40秒、30秒、20秒、10秒

(2) 成形欠陥の評価方法

離型後の成形品に対し、目視によりヒケ、バリの発生の有無を観察した。

【0073】

【表 1】

第 1 表

組 成 [重量部]	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
EOR1	85	75	100	—	—	—
EOR2	—	—	—	100	—	—
EOR3	—	—	—	—	100	—
TPO	15	25	—	—	—	100
組成物等の MFR _{2.16} [g/10分]	7	5	11	7	5	1
成形品 シヨアA硬度、H0 (硬度率100%時)	65	62	70	65	62	60
引張強度 [MPa] (伸び800%時)	11	10	7	4	2	6 (*)
低光沢性	○	○	×	×	×	◎

表中の(*)：伸び500%で破断したため、破断点応力を示した。

【0074】

【表 2】

第 2 表

	実施例 1		実施例 2		比較例 2		比較例 3	
	窪み深さ mm	硬度率 %	窪み深さ mm	硬度率 %	窪み深さ mm	硬度率 %	窪み深さ mm	硬度率 %
冷却時間 [秒]								
40	0. 2	38	0. 2	40	0. 5	30	1. 0	20
30	1. 0	22	0. 8	23	2. 0	11	3. 0	11
20	1. 5	16	1. 2	16	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—
ヒケ、バリの発生 の有無	なし		なし		若干発生		若干発生	

(註)：表中の「—」は、成形品の自重による変形が顕著なため測定不可であることを示す。

【0075】

第 1 表に示したように、エチレン・1-オクテン共重合体 (EOR1) と熱可塑性エラストマー組成物 (TPO) とからなる組成物を用いて得られた実施例 1、2 の成形品はいずれも、エチレン・1-オクテン共重合体 (EOR1) のみを用い

て得られた比較例 1 の成形品、熱可塑性エラストマー組成物 (T P O) のみを用いて得られた比較例 4 の成形品、実施例 1 と同一の M F R_{2.16} およびショア A 硬度 (硬度率 1 0 0 % 時) に対応するエチレン・1-オクテン共重合体 (E O R 2) のみを用いて得られた比較例 2 の成形品、実施例 2 と同一の M F R_{2.16} およびショア A 硬度 (硬度率 1 0 0 % 時) に対応するエチレン・1-オクテン共重合体 (E O R 3) のみを用いて得られた比較例 3 の成形品よりも、引張強度特性 (伸び 8 0 0 % ないし破断時) が優れている。

【 0 0 7 6 】

また、実施例 1、2 の成形品はいずれも、エチレン・1-オクテン共重合体単体を用いた比較例 1、2、3 の成形品よりも低光沢性に優れている。

次に、冷却時間短縮の評価結果を説明する。

一般に、エチレン・ α -オレフィン共重合体は、密度の増加に伴い、硬度、引張強度は増加し、かつ溶融状態から凝固過程での固化速度が速まるため、射出成形での冷却時間は短くなり、ヒケ、バリの成形欠陥は発生しにくくなる。

【 0 0 7 7 】

そこで、室温で十分固化が進行した状態での硬度 (硬度率 1 0 0 % 時) が同等の条件下で、本発明の効果を検証した。まず、室温で固化が十分進行した状態のショア A 硬度 (硬度率 1 0 0 % 時) が 6 5 である実施例 1、比較例 2 を比べると、第 2 表、図 5、図 6 に示したように、冷却時間を 4 0 秒から成形品の自重による変形が著しくなる 2 0 秒の範囲で、実施例 1 は比較例 2 より同一冷却時間での窪み深さが小さく、かつ硬度率が高い。同様にして、第 2 表、図 7、図 8 に示したように、ショア A 硬度 (硬度率 1 0 0 % 時) が 6 2 の実施例 2 は、比較例 2 より同一冷却時間での窪み深さが小さく、かつ硬度率が高い。

【 0 0 7 8 】

さらに、比較例 2、3 ではヒケ、バリが若干発生しているのに対し、実施例 1、2 はヒケ、バリが認められない。

以上から、本発明に係る射出成形用軟質樹脂組成物は、エチレン・ α -オレフィン共重合体の柔軟性を維持しつつ、引張強度、低光沢性を付与し、樹脂温度を低温とした射出成形により冷却時間の短縮、およびヒケ、バリの成形欠陥を抑制

し得る射出成形用軟質ポリオレフィン樹脂組成物であるといえる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、実施例、比較例において、（A）窪み深さおよび（B）硬度率の評価試験に供する成形品の調製の際に用いた射出成形用金型の模式斜視図である。

【図 2】

図 2 は、図 1 の金型を用いて調製された成形品の模式斜視図である。

【図 3】

図 3 は、図 2 に示す成形品の窪み深さの測定個所を示す模式断面図である。

【図 4】

図 4 は、図 2 に示す成形品のショア A 硬度測定位置を説明するための模式平面図および模式断面図である。

【図 5】

図 5 は、ショア A 硬度（硬度率 1 0 0 % 時）が 6 5 の実施例 1、比較例 2 の成形品における冷却時間と窪み深さとの関係を示すグラフである。

【図 6】

図 6 は、ショア A 硬度（硬度率 1 0 0 % 時）が 6 5 の実施例 1、比較例 2 の成形品における冷却時間と硬度率との関係を示すグラフである。

【図 7】

図 7 は、ショア A 硬度（硬度率 1 0 0 % 時）が 6 2 の実施例 2、比較例 3 の成形品における冷却時間と窪み深さとの関係を示すグラフである。

【図 8】

図 8 は、ショア A 硬度（硬度率 1 0 0 % 時）が 6 2 の実施例 2、比較例 3 の成形品における冷却時間と硬度率との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

1 …… 射出成形用金型

1 a …… 可動側金型

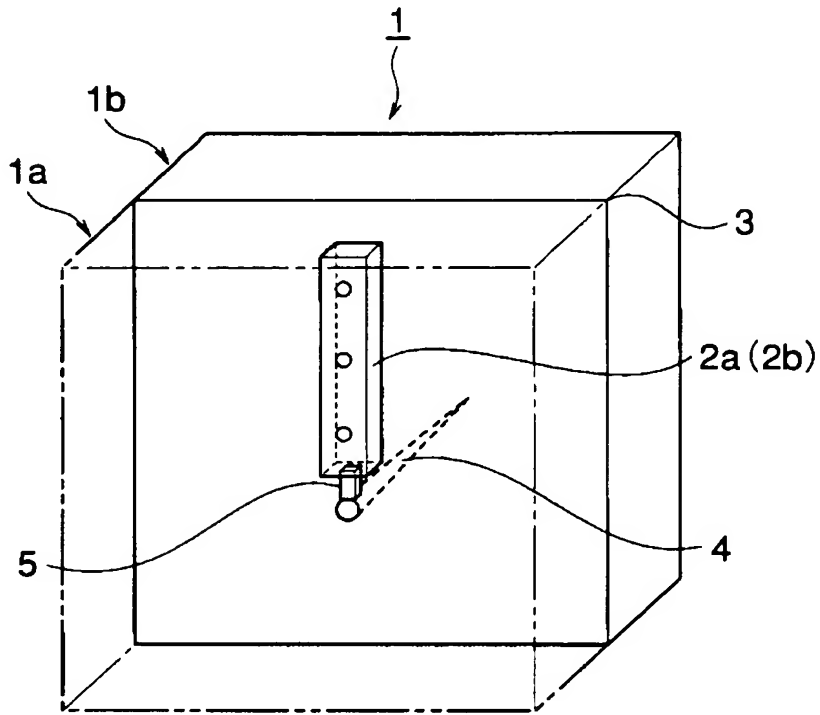
1 b …… 固定側金型

2 a …… キャビティ

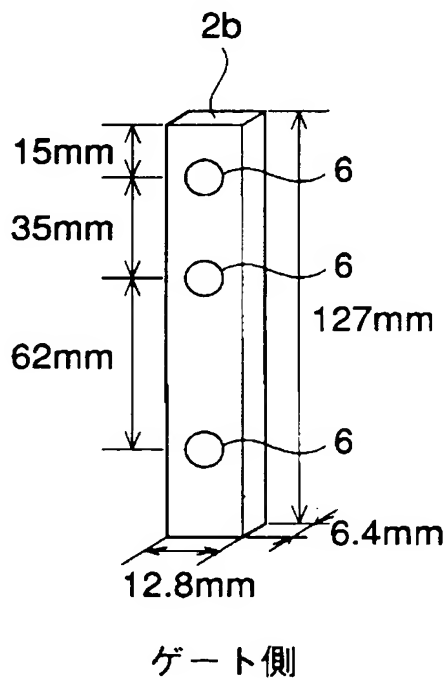
- 2 b . . . 成形品
- 3 金型パーティング面
- 4 ランナー部
- 5 ゲート部
- 6 突き出しピン跡
- 7 ベニヤ製合板

【書類名】 図面

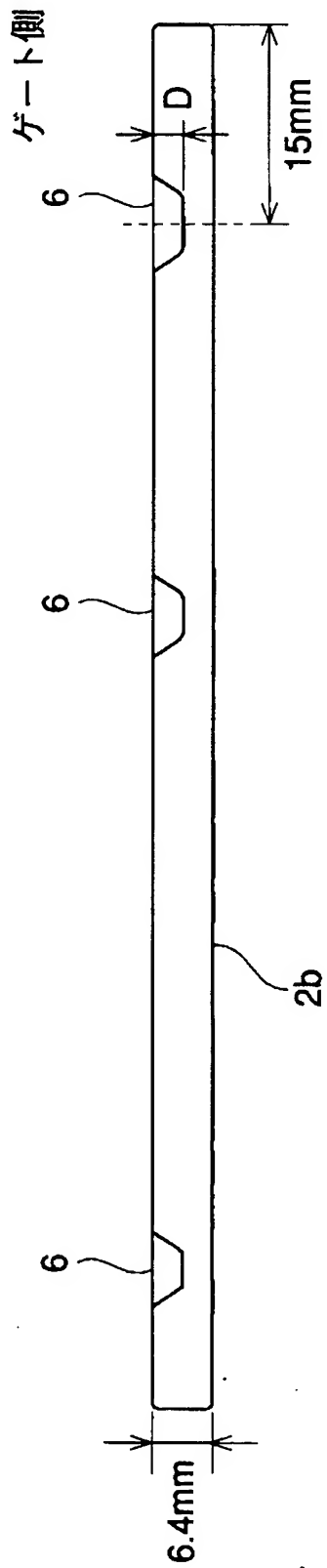
【図 1】



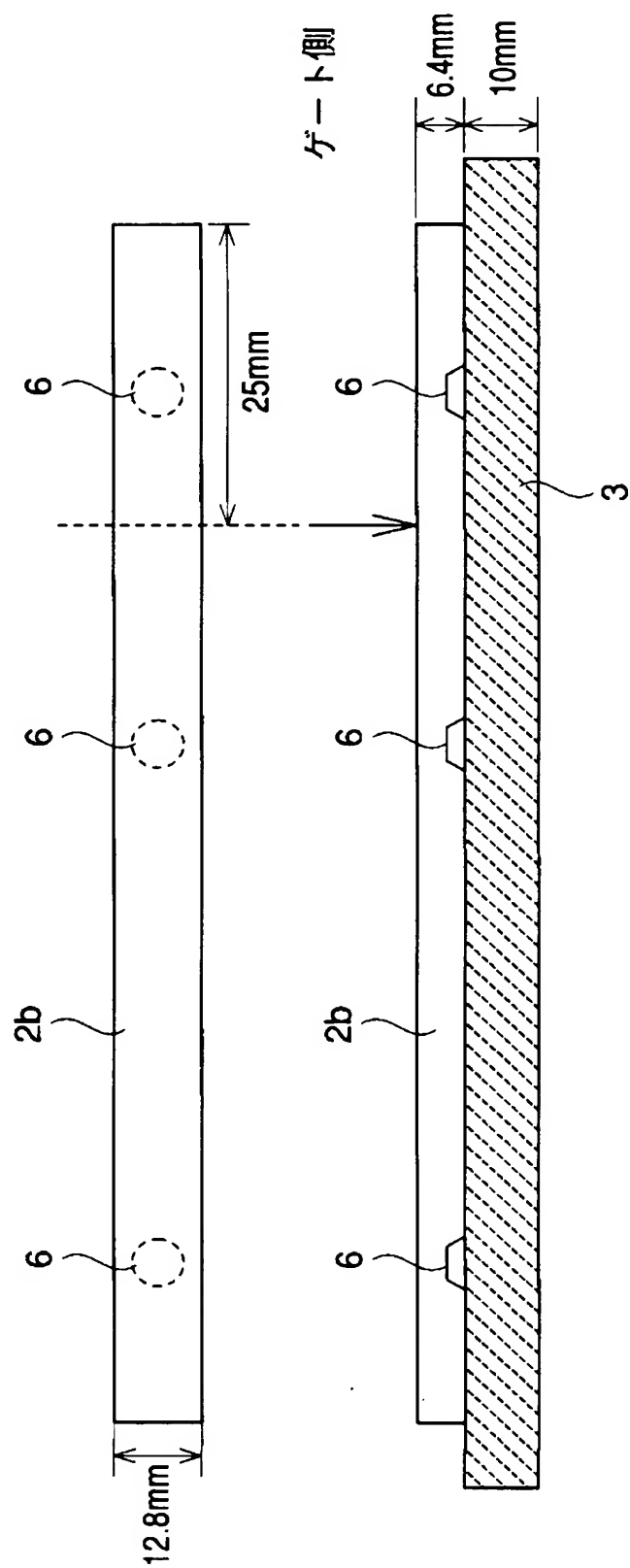
【図 2】



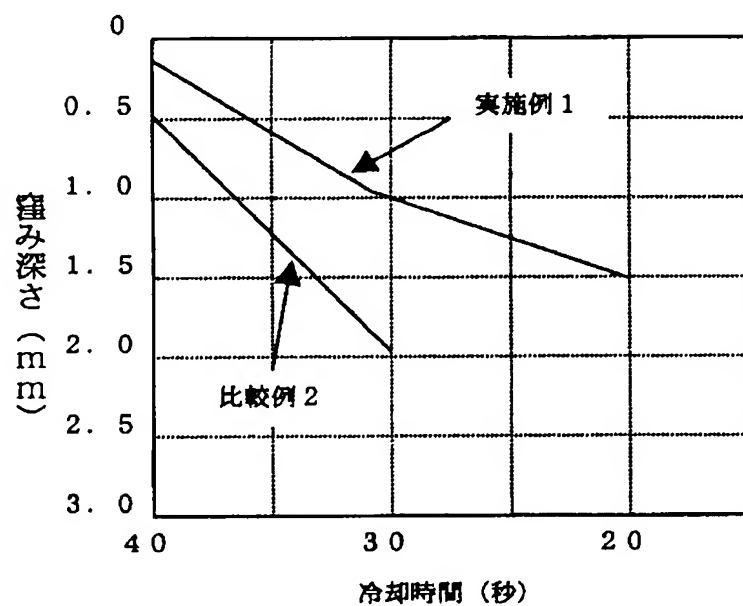
【図 3】



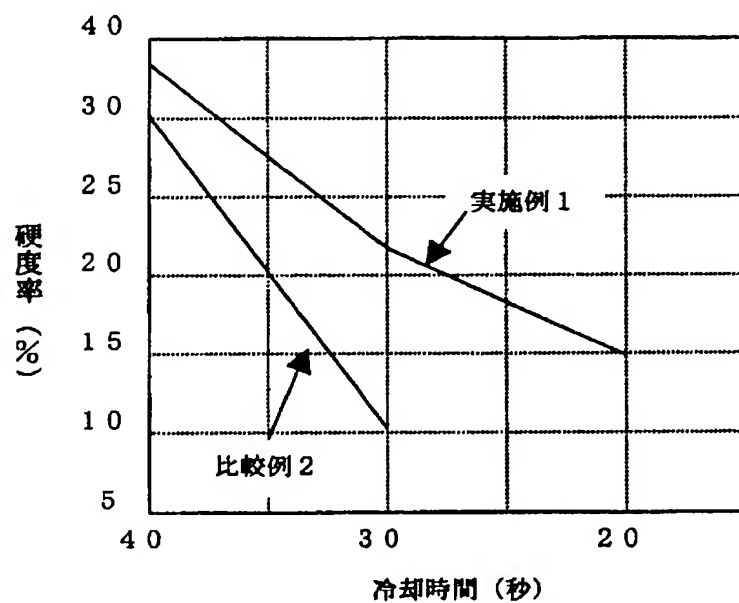
【図 4】



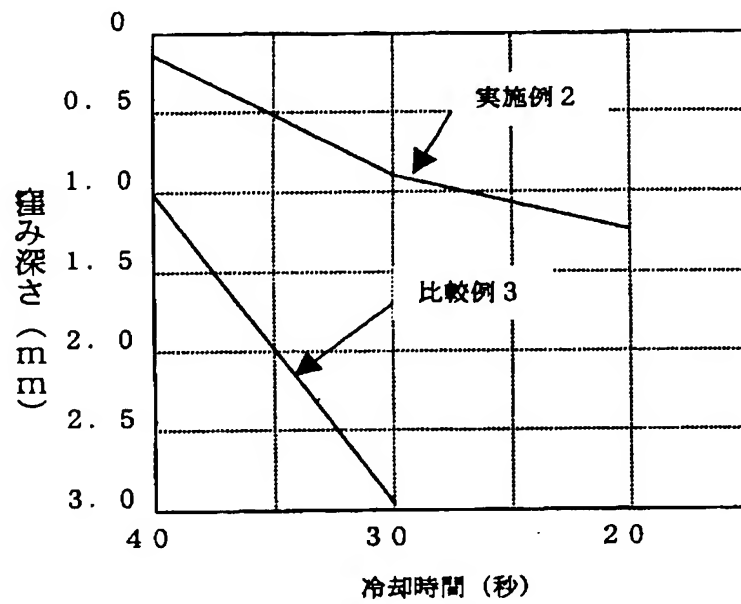
【図 5】



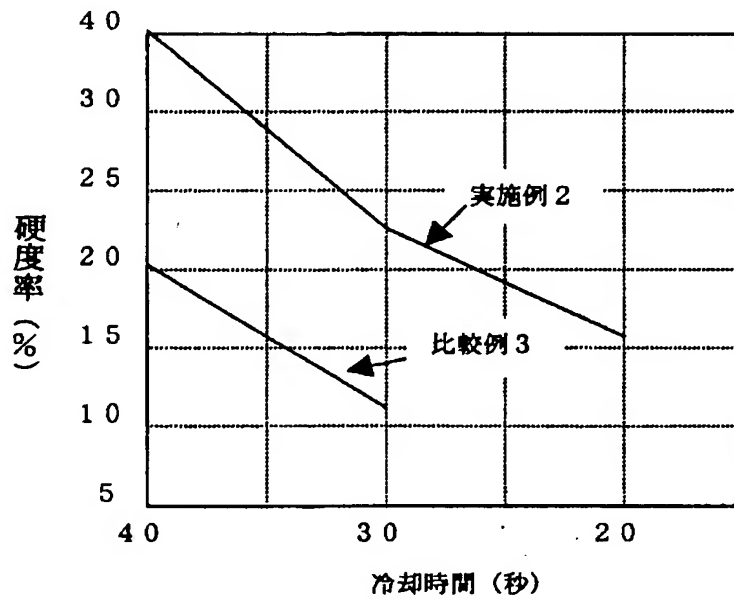
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要 約 書

【要約】

【解決手段】本発明の射出成形用軟質樹脂組成物は、(A)モノマーが炭素原子数3～10の α -オレフィンのエチレン・ α -オレフィン共重合体、および(B)結晶性ポリオレフィン樹脂とオレフィン系共重合体ゴムとを架橋剤の存在下に動的に熱処理した熱可塑性エラストマー組成物を特定割合で含有してなり、該成分(A)はショアA硬度が40～95、MF R_{2.16}が1.0～100g/10分、密度が855～900kg/m³であり、該成分(B)はゲル含量が30～100%、ショアA硬度が40～95である。本発明の射出成形品は、上記軟質樹脂組成物からなり、その表面に塗装が施されていてもよい。本発明の玩具および日用雑貨は、上記射出成形品からなる。

【効果】本発明によれば、柔軟性を有するとともに、低光沢性、引張強度等の機械的物性および外観に優れる射出成形品を生産性よく調製できる射出成形用軟質樹脂組成物、およびその成形品たとえば軟質玩具、日用雑貨に利用できる成形品を提供できる。また塗膜密着性に優れる射出成形品の塗装品を提供できる。

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名 三井化学株式会社